

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-026603

(43) Date of publication of application : 27.01.1989

(51)Int.Cl.

C08F 2/24
C08L101/00

(21)Application number : 63-074917

(71)Applicant : LION CORP

(22) Date of filing : 29.03.1988

(72)inventor: MORITA HIROSHI
HIROTA HIDEKAZU
ISHIZAKI YASUO

(30)Priority

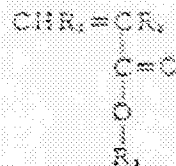
Priority number : 62 82497 Priority date : 02.04.1987 Priority country : JP

(54) POLYMER LATEX

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a latex having crosslinked structure and specific average particle diameter, glass-transition temperature and zeta potential, keeping excellent dispersion stability over a long period and capable of forming a film having excellent film-forming property, transparency, smoothness and tackiness, etc.

CONSTITUTION: The objective polymer latex has an average particle diameter of $\leq 100\text{nm}$, preferably $\leq 80\text{nm}$, contains crosslinked structure in a particle and/or between particles, has a glass transition temperature higher than the value calculated by a weight fraction method preferably by 23°C and a zeta potential of $\leq -30\text{mV}$, preferably $\leq 50\text{mV}$ and keeps excellent dispersion stability over a long period. The latex can be produced by the emulsion polymerization of (meth)acrylic acid esters of formula (R1 and R2 are H or CH_3 ; R3 is 1W18C alkyl) in the presence of an emulsifier.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭64-26603

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月27日

C 08 F 2/24
C 08 L 101/00

MBL
LTB

7224-4J
7019-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全18頁)

⑭ 発明の名称 ポリマーラテックス

⑮ 特 願 昭63-74917

⑯ 出 願 昭63(1988)3月29日

優先権主張 ⑰ 昭62(1987)4月2日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭62-82497

⑳ 発 明 者	森 田 浩	千葉県千葉市高州3丁目5-4-801
㉑ 発 明 者	廣 田 英 一	千葉県船橋市北本町2丁目35-7
㉒ 発 明 者	石 崎 康 雄	東京都葛飾区亀有5丁目19-14
㉓ 出 願 人	ライオン株式会社	東京都墨田区本所1丁目3番7号
㉔ 代 理 人	弁理士 池浦 敏明	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリマーラテックス

2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒子径が100nm以下で、架橋構造を有するとともに重量分率法で算出される値より高いガラス転移温度を有し、ゼータ電位が-30mV以下であるポリマーラテックスであって、分散安定性が長期間に亘り優れたものであることを特徴とするポリマーラテックス。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、不飽和単量体を乳化重合させて得られる超微粒子化ポリマーラテックスに関する。

〔従来技術〕

従来、不飽和単量体を乳化剤の存在下で乳化重合させてポリマーラテックスを製造する方法が知られているが、このような方法で得られるポリマーラテックスの粒子径は大きく、また形成する皮膜は、有機溶剤型ポリマーの皮膜に比べ透明性、

平滑性、耐水性、あるいは耐溶剤性等の性能に劣るという欠点があった。

これらの欠点を改良するために、過硫酸塩と還元性のスルホキシ化合物からなるレドックス酸媒に、酸媒の遷移金属イオンを促進剤として添加した重合開始剤を用い、ポリマーラテックスの粒子を超微粒子化させ、更にはポリマーラテックスに遊離の3次元構造を生成させて成膜性能を改善する方法(特開昭60-170604号公報、特開昭60-170605号、表面:vol125, No2, 86, 1987)が提案されている。

しかし、これらの方法においては、重合促進剤として使用する遷移金属イオンの微量の添加量の影響により、生成するポリマーラテックスの粒子径が大きく異なったり、超微粒子化が可能な場合も、使用する界面活性剤の乳化重合後の分散効果が小さく、生成するポリマーラテックスの粘度が著しく増大するために重合前あるいは重合中にアンモニア水あるいはリン酸アンモニウム等を添加する必要がある等の問題点がある。

更には、この方法で得られるポリマーラテック

スは粒子内および/もしくは粒子間に架橋しているものの、皮膜を形成する温度の影響により、皮膜の造膜性、透明性あるいは機械的強度が劣り、またこのポリマーラテックスは、ゼータ電位が高く残存する乳化剤の影響により長期間に亘り貯置保存すると、粒子同士が合一、凝集し、粗大粒子を生成し、著しい白濁現象が起る上、層分離を生じたり、更には粘度が著しく増大するという問題があり、工業的に有利な方法ではなかった。

また、ある種のポリオキシアルキレン(メタ)アクリル酸ジエステルを樹脂改質剤として用い、ポリマーラテックスを得、形成する皮膜の耐水性等を向上する方法(特公昭54-19905号公報)も提案されているが、これらの方法においては、超微粒子化ができないばかりかポリオキシアルキレン(メタ)アクリル酸ジエステルは水溶性と乳化力が劣り、更には多量に用いないと耐水性等の皮膜性能は改良されず更にはこの皮膜はべたつきを生じ、粘着性が強過ぎるという問題があった。

〔目 的〕

塗着、皮膜の透明性、平滑性、光沢性等の諸性能を大巾に向上することが可能となる。

その平均粒子径が100nmを超えると、皮膜が形成される際の緻密性(緻密性)が劣り、皮膜の光沢性、透明性及び平滑性が欠ける場合があるので、本発明の所期の目的を達成することができない。

また、本発明のポリマーラテックスの第2の特徴は、その粒子内および/又は粒子間に架橋構造を有することである。

即ち、本発明のポリマーラテックスは、その粒子内及び/又は粒子間が、例えば原料不飽和単量体の官能基同士、またはこれらと乳化剤の有する官能基とがイオン結合、水素結合、縮合反応あるいは重合反応等によって架橋化されているため、透明性、粘着性、耐水性、耐溶剤性及び機械的強度に優れる皮膜を形成するものと推定される。

更に、本発明のポリマーラテックスの第3の特徴は、重量分率法で算出される値よりも高い、好ましくは3℃以上、高いガラス転移温度を有することである。

本発明の目的は、分散安定性が長期間に亘り優れ、かつ造膜性、透明性、平滑性、粘着性、耐水性及び機械的強度に優れる皮膜形成能を有する超微粒子化架橋ポリマーラテックスを提供することにある。

〔構 成〕

本発明によれば、平均粒子径が100nm以下で、架橋構造を有するとともに重量分率法で算出される値より高いガラス転移温度を有し、ゼータ電位が-30mV以下であるポリマーラテックスであって、分散安定性が長期間に亘り優れたものであることを特徴とするポリマーラテックスが提供される。本発明のポリマーラテックスは、第1に、その平均粒子径が100nm以下、好ましくは80nm以下であることを特徴とする。

ポリマーラテックスは、本質的に粒子の充填態着によって皮膜が形成されるので、その平均粒子径が小さいことが必要とされるが、本発明においては、前記したようにその平均粒子径を100nm以下、好ましくは80nm以下に限定したことから、熱

ガラス転移温度(T_g)は、ポリマーを加熱した場合にガラス状のかたい状態からゴム状に変わる現象の起こる温度であり、ポリマーの構造因子である成分のガラス転移温度が既知であれば、ポリマーのガラス転移温度は重量分率法によって次式から求めることができる。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}}$$

W_A:A成分の重量分率

W_B:B成分の重量分率

T_{gA}:A成分のガラス転移温度

T_{gB}:B成分のガラス転移温度

このガラス転移温度は種々の構造因子によって影響を受け、一般に架橋構造を有するポリマーの場合にはそのガラス転移温度は高くなり、またポリマーに可塑剤を添加するとガラス転移温度が低下することが知られている。

一方、ポリマーラテックスについては、粒子の充填態着により皮膜が形成される最低の温度として最低造膜温度が知られており、この最低造膜温

度とガラス転移温度とは比例的な関係にあることが知られている。

本発明のポリマーラテックスは、前記したように重量分率法で算出される値より高いガラス転移温度を示す皮膜形成能を有するもので、緻密な架橋構造であるので、透明性、粘着性、平滑性、耐水性及び耐溶剤性に優れた、更には、硬く、引張り強度、モジュラス強度等の機械的強度の良好な皮膜を形成することができる。

本発明のポリマーラテックスの第4の特徴は、ゼータ電位として、 -30mV 以下、好ましくは -50mV 以下の値を有することである。

一般に、ポリマーラテックスのような分散型のコロイド粒子は、粒子と溶媒の界面の粒子を含む系で界面動電位(ゼータ電位)を有していて、この電荷によりコロイド粒子が反発し、安定な系が保たれており、このゼータ電位が負側に帯電している場合、より低いことが必要とされるが、本発明のポリマーラテックスは前記したようにそのゼータ電位が -30mV 以下、好ましくは -50mV 以上の値を

有するから、分散系におけるコロイド粒子は極めて高い安定性を示す。

また、本発明のポリマーラテックスの第5の特徴は、長期間に亘りその分散安定性に優れていることである。

即ち、本発明のポリマーラテックスは平均粒子径が 100nm 以下のものであるが、このものは、 45°C 、1週間の強制加熱分散安定性試験に供した場合においても、平均粒子径の変化は実質的になく、変化があった場合でも、通常は平均粒子径が 150nm 以下の粒子分布の1山分布の粒度分布を示し、また変化率が大きい場合においても、平均粒子径が 150nm 未満の1山目の粒度分布のものが97%以上であり、粒子の凝集による2山目は 300nm 以上の粒度分布を有するのが3%以下である2山分布を示し、その平均粒子径の粒度分度が極めて小さいものである。

更に、本発明のポリマーラテックスは、 25°C 、6ヶ月間の長期分散安定性試験に供した場合においても、後記実施例及び比較例から明らかなよう

- 7 -

に、その平均粒子径の変化率が極めて小さい。

従って、本発明のポリマーラテックスは、経時によっても粒子同士の合一や凝集が実質的になく、粗大粒子を生成することがないため、経時変化に伴う粒子径の変化、透過率の低下、粘度変化等には外観上の変化等がないことから、長期間に亘り優れた分散安定性を示すものであり、膜を形成した場合、粗大粒子の生成に起因する機械的強度の低下をきたさない。

本発明のポリマーラテックスが、上記のように優れた分散安定性を発する理由は必ずしも明らかでないが、その平均粒子径が 100nm 以下であることから、粒子間のブラウン運動が比較的活発であり、また系内に残存する重合性もしくは反応性乳化剤によって生じるとされる重合反応や架橋反応等の望ましくない副反応が、本発明においては、スルホネート型乳化剤と反応性乳化剤が規則的に配列よく存在すること、更には、後記図面から明らかなように、乳化重合の過程で、原料として使用する不飽和単量体を除いた低分子(低沸点)化合

- 8 -

物および(もしくは)粒子同士の合一や凝集を促進すると考えられる低沸点化合物の副生が少ないことから、重合反応や架橋反応等の副反応が抑制されること等の理由により、各粒子が十分に保護されるために、粒子同士の合一や凝集が阻止され、粗大粒子の形成を助長しない点が基本的な要因と推定される。

また、本発明においては、前記ポリマーラテックスの分散安定性を向上させるために、例えば、*p*-ヒドロキシジフェニルアミン、*N,N'*-ジフェニルジアミン、2,5-ジ-*tert*-ブチルヒドロキノン等の従来公知の重合禁止剤や重合停止剤を添加することもできる。

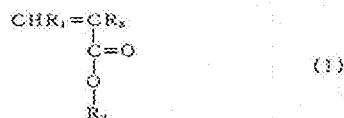
また、本発明の既架橋ポリマーラテックスの平均分子量は、一般に数十万以上、多くは数千乃至数万程度のものであり、また架橋化度の高いものにあつては、数千乃至10万程度更にこれより高い分子量を示す場合もある。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のポリマーラテックスは、不飽和単量体

を後記する特定乳化剤の存在下で乳化重合することによって得ることができる。

この不飽和単量体としては、下記一般式(I)で示される(メタ)アクリル酸エステル類



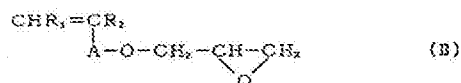
(式中、 R_1 および R_2 は水素またはメチル基、 R_3 は炭素数1-18のアルキル基)

の他、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなどの低級脂肪酸ビニルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレンなどのスチレン類、塩化ビニル、臭化ビニルなどのビニル類、塩化ビニリデン、臭化ビニリデンなどのビニリデン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、ブタジエン、クロロブレン、イソブレンなどのジエン類及びビニ

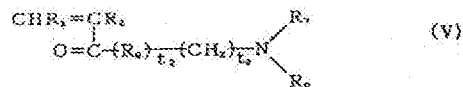
ルピリジン等が例示されるが、(メタ)アクリル酸エステル類、低級脂肪酸ビニルエステル類、ニトリル類及びスチレン類の使用が好ましい。

また、本発明においては、上記不飽和単量体と共重合させる不飽和単量体として、生成するポリマーラテックスの粒子内および(もしくは)粒子間の架橋構造を更に強固にするために及び造膜時に架橋を促進させるために反応性官能基を有する不飽和単量体が好ましく用いられるが、反応性官能基を有しない不飽和単量体であっても、乳化重合系において、活性水素を有する化合物に転換し得る不飽和単量体の使用も可能である。

このような反応性官能基を有する不飽和単量体としては、例えば、下記一般式(II)-(X)で示される化合物が挙げられる。これらの単量体は単独または二種以上併用して用いることができ、更に必要により他の共重合可能な不飽和単量体も併用することが可能である。



- 11 -



(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, A, B, D, E, t_1, t_2$ 及び t_3 は次の通りである。

R_1, R_2 : 水素原子またはメチル基

R_3 : 炭素数2-4のアルキレン基

R_4 : 直接結合、炭素数1-3のアルキレン基、

- 12 -

フェニレン基または置換フェニレン基

R_5 : 酸素原子または-NH-

R_6 : 水素、炭素数1-5のアルキロール基

R_7 : 水素、炭素数1-5のアルキロール基または炭素数1-5のアルキル基

R_8 : 炭素数1-4のアルキレン基

A : メチレン基またはカルボニル基

B : $-\text{CH}_2\text{O}-$ またはカルボキシル基

D : 水素原子、炭素数1-3のアルキル基、カルボキシル基、 $-\text{CONHCHCH}_3$ または

$-\text{CONHCONH}_2$

E : 水素原子、炭素数1-3のアルキル基または $-\text{CH}_2\text{COOH}$

t_1 : 0-20の整数

t_2 : 0または1の整数

t_3 : 0-10の整数)

一般式(II)-(X)の具体的な化合物の例としては、次下に示されるものを挙げるができる。

一般式(III)の例

グリンジルアクリレート
 グリンジルメタクリレート
 グリンジルクロトネート
 グリンジルアリルエーテル

一般式(III)の例

ヒドロキシエチルアクリレート
 ヒドロキシエチルメタクリレート
 ヒドロキシエチルクロトネート
 ヒドロキシプロピルアクリレート
 ヒドロキシプロピルメタクリレート
 ヒドロキシプロピルクロトネート
 ヒドロキシブチルアクリレート
 ヒドロキシブチルメタクリレート
 ポリオキシエチレンモノアクリレート
 ポリオキシエチレンモノメタクリレート
 ポリオキシエチレンモノクロトネート
 ポリオキシプロピレンモノアクリレート
 ポリオキシプロピレンモノメタクリレート
 ポリオキシプロピレンモノクロトネート

ポリオキシブチレンモノアクリレート
 ポリオキシブチレンモノクロトネート
 ヒドロキシエチルアリルエーテル
 ヒドロキシプロピルアリルエーテル
 ヒドロキシブチルアリルエーテル
 ポリオキシエチレンアリルエーテル
 ポリオキシプロピレンアリルエーテル
 ポリオキシブチレンアリルエーテル

一般式(IV)の例

アリルアミン
 アクリルアミン
 メタアクリルアミン
 アミノステレン
 α -メチルアミノステレン

一般式(V)の例

アクリルアミド
 メタアクリルアミド
 アミノプロピルメタクリルアミド
 モノメチルアクリルアミド
 モノエチルアクリルアミド

- 15 -

ジエチロールアミノプロピルアクリルアミド

一般式(VI)の例

アクリル酸
 メタクリル酸
 クロトン酸
 イタコン酸
 マレイン酸及びその炭素数1-5のアルキル基の
 モノエステルまたは無水物
 フマル酸及びその炭素数1-5のアルキル基のモ
 ノエステルまたは無水物
 マレイン酸アラニド
 フマル酸アラニド
 N-カルバモイルマレイン酸アミド
 N-カルバモイルフマル酸アミド

一般式(VII)の例

メチルアリルチオール
 メチルメルカプトステレン

一般式(VIII)の例

N-メチロールアクリル酸アミド
 N-メチロールメタクリル酸アミド

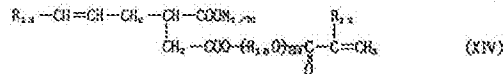
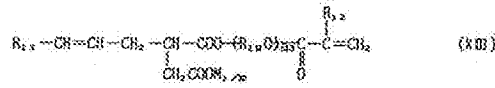
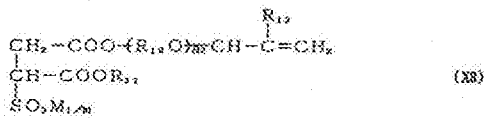
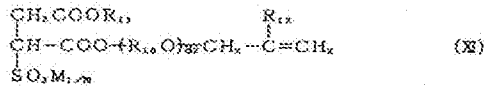
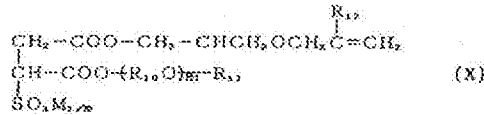
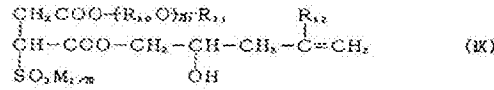
- 16 -

N-メチロールクロトン酸アミド
 N-(2-ヒドロキシエチル)アクリル酸アミド
 N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリル酸アミド
 N-(2-ヒドロキシプロピル)アクリル酸アミド
 N-(2-ヒドロキシプロピル)メタクリル酸アミド

上記不飽和単量体と反応性官能基を有する不飽和単量体の使用割合は、99/1-60/40(重量)であり、好ましくは99/1-90/10(重量)である。この使用割合が99/1より大きいと、生成するポリマーラテックスおよび/もしくは形成する皮膜の粒子内および粒子間の架橋化度が小さくなり、60/40より小さいと乳化共重合性に欠け多量の凝集物を生じたりあるいは造膜性が劣ったり形成する皮膜にヒビ割れを生じたり、皮膜表面の微細構造がルーズになり、皮膜の透明性が劣る場合がある。

本発明においては、上記不飽和単量体を乳化重合する際に乳化剤として、下記一般式(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII)及び(XIV)で示される反応性乳化剤の少くとも1種、一般式(XV)で示されるスルホネート型乳化剤及び一般式(XVI)で示されるポ

リオキシアルキレンエチレン性不飽和カルボン酸
ポリエステル類(以下、ポリ(メタ)アクリル型
乳化剤と略称する)の少くとも三成分からなるア
ニオン系乳化剤を用いることが必要である。



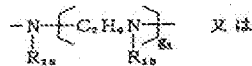
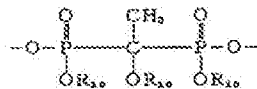
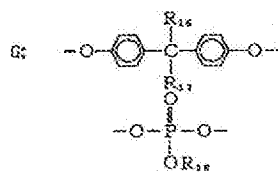
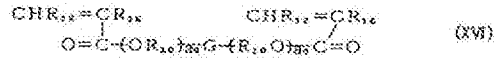
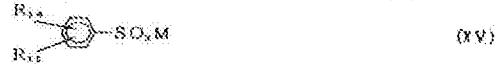
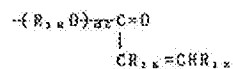
- 19 -

キシドの付加モル数は8

以上

M: 1価または2価の陽イオン

m: Mのイオン価

R₁₀, R₁₁: 水素又は炭素数1-2アルキル基R₁₂: 水素又は-(R₁₉O)_nH又は(式中、R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆,a₁, a₂, a₃, a₄, M, n及び6は次の通りである。R₁₀: 炭素数2-4のアルキレン基R₁₁: 置換基を有してもよい炭化水素基、フェニ
ル基、アミノ基またはカルボン酸基R₁₂, R₁₃: 水素またはメチル基R₁₄: 置換基を有してもよい炭化水素基R₁₆, R₁₇: 水素または炭素数1-20のアルキル基で、

直鎖状でも分枝鎖状でもよく、好ましくは

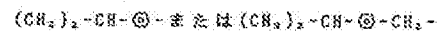
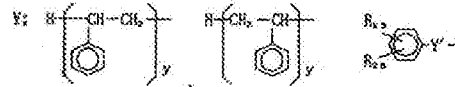
R₁₆またはR₁₇のいずれか一つが水素で他方

が炭素数6-18のもの

a₁, a₂, a₃, a₄: 平均付加モル数を示しa₁, a₂, a₃: 0-50の実数a₄: 1-50の実数で好ましい

分子中のアルキレンオ

- 20 -

a₁: 0-5の整数a₂: 0-10の整数a₃: 1-10の整数a₄: 1-50の実数

でありy: 1-5の実数

R₁₆, R₁₇: 水素または炭素数1-20のアルキル基Y': 炭素数3-8のアルキレン基、酸素ま
たはカルボニル基)

また、これらの乳化剤は、平均粒子径が超微粒
子で粒子内および(もしくは)粒子間に緻密な架橋
構造を有し、計算式より求められる値より高いガ
ラス転移温度を示す皮膜を形成し、更にはゼーダ
電位が-30mV以下で長期間に亘り粒子同士の合
着が抑制される分散安定性にも優れる超微粒子
凝集体ポリマーラテックスを得るためには、上記
不飽和単量体の乳化重合に使用する乳化剤として

(a)上記一般式(X)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII)及び(XIV)で示される反応性乳化剤の少くとも1種と、
(b)一般式(XV)で示されるスルホネート型乳化剤及び(c)上記一般式(XVI)で示されるポリ(メタ)アクリル型乳化剤の少くとも三成分を必須成分とし、
(a)/(c)=9/1-1/9重量比、好ましくは4/1-1/4重量比、(b)/{(a)+(c)}=7/3-1/9重量比、好ましくは3/2-1/4重量比で使用される。

この(a)/(c)の使用割合が9/1より大きいと、生成するポリマーラテックスの架橋性および(もしくは)分散安定性が悪くなる場合があり、1/9より小さいと乳化重合時に多量の凝集物を生じたり、生成するポリマーラテックスの平均粒子径が大きくなる場合がある。

また、(b)/{(a)+(c)}の使用割合が7/3より大きいと、生成するポリマーラテックスの粒子内および/もしくは粒子間の架橋度が小さくなり、形成する皮膜が透明性、耐水性及び耐溶剤性に劣り、1/4より小さいと不飽和単量体のマイクロ乳化あるいは可溶化に欠け、生成するポリマーラテックス

の平均粒子径が大きくなったり、乳化重合の経過と共に粒子同士が合一、凝集して白濁したり、更には透明もしくは半透明の超微粒子のポリマーラテックスが生成しても、ゼータ電位が負に小さく、長期間に亘り貯蔵保存すると粒子同士の合一、凝集が容易におこり、粗大粒子を生成し、著しく白濁したり、更にはポリマーラテックスが析出物を生じたり、もしくは粘度が著著に増大する。

これら乳化剤は、上記割合で使用することにより、超微粒子で、架橋構造を有し、重量分率法で算出される値より高いガラス転移温度を示し、ゼータ電位が負に高く帯電し、更には長期間に亘り粒子同士の合一、凝集が抑制される分散安定性に優れるポリマーラテックスを生成することができる。

また、これらの乳化剤の使用量は、乳化重合対象不飽和単量体に対して0.1-15重量%程度が適当であり、好ましくは0.5-10重量%である。

又、公知のノニオン性、アニオン性およびカチオン性界面活性剤を必要に応じて添加してもよく、

- 23 -

その具体例としては、高級アルコール、高級アルコール酸化アルキレン付加体、アルキルフェノール酸化アルキレン付加体、スチレン化フェノール酸化アルキレン付加体およびそのサルフェート型、 α -オレフィン等のオレフィンスルホネート型、N-(1,2-ジカルボキシエチル)-D-オクタデシルスルホン酸モノアミドのナトリウム塩、ジアルキルスルホサクシネート、漂白セラミック樹脂、4-ヒドロキシ-4,5-ジカルボンペンタデカン酸もしくは4,5-ジカルボキシ-ペンタデカノイドの有機及び無機塩、長鎖アルキルアミン酸化アルキレン付加体及びジ長鎖アルキルアミン酸化アルキレン付加体の各々の第4アンモニウム塩型等が例示される。

そして、本発明のポリマーラテックスを得るに当たっては、上記不飽和単量体および上記乳化剤の存在下で従来公知の乳化重合方法をそのまま使用することができる。たとえば不飽和単量体の0.1-5重量%に相当する重合開始剤の存在下に、不飽和単量体の重合物が20-60重量%の濃度で水に乳化分散させ、乳化重合を進行させればよい。

- 24 -

重合開始剤としては通常の乳化重合に用いられる水溶性単独開始剤や水溶性レドックス開始剤が用いられ、このようなものとしては、例えば、過酸化水素単独または過酸化水素と酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸などのカルボン酸との組合せや、過酸化水素と、シュウ酸、スルフィン酸およびこれらの塩類又はオキシアルデヒド類、水溶性鉄塩などとの組合せの他、過硫酸塩、過炭酸塩、過硫酸塩類などの過酸化物及び2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)とその塩、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレン-イソブチルアミジン)とその塩、4,4'-アゾビス(4-シアノキサン酸)とその塩等の水溶性アゾ系開始剤が使用可能である。

特に、水溶性アゾ系の上記開始剤を使用すると、本発明のポリマーラテックスの調製が容易であるので好ましい。

また、水溶性のノニオン性高分子物質、アニオン性高分子物質及びカチオン性高分子物質等を併用することができる。更に、従来の方法で通常使用する可塑剤、pH調整剤も必要に応じて併用する

ことができる。

ノニオン性高分子物質としては、ポリビニルアルコール、デキストリン、ヒドロキシエチルデンプン、ヒドロキシエチルセルロースのようなデンプン誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

アニオン性高分子物質としては、アニオン化ヒドロキシエチルセルロース、アニオン化デンプン、アニオン化グアーガム、アニオン化キトサン、カルボキシメチルセルロース、アニオン化ポリビニルアルコール等の重合体が挙げられる。

また、カチオン性高分子物質としては、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化デンプン、カチオン化グアーガム、カチオン化キトサンおよび、カチオン性(メタ)クリル酸アミド、カチオン性(メタ)アクリル酸アミド、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド等の重合体が挙げられる。

これら、ノニオン性高分子物質、アニオン性高分子物質及びカチオン性高分子物質は適宜に一種

または、二種以上を使用することができるが、その添加量は乳化重合対象単量体に対して0.05-5重量%, 好ましくは0.1-3重量%使用するのが適当である。

また、可塑剤としては、フタル酸エステル、リン酸エステル等が使用できる。更にpH調整剤としては炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等の塩を0.01-3重量%の範囲で使用しうる。

【効 果】

本発明は前記した構成からなり、分散安定性に優れるとともに、長期間に亘り造膜性に優れ透明性、耐水性、機械的強度等に優れた皮膜を与える超微粒子懸架橋ポリマーラテックスであることから、紙、パルプ、合成樹脂、繊維などの有機物、鉱物、砂、ガラス、金属類等の無機物に対して、従来にはない接着力を示す、よって製紙用塗料、不織布のバインダー、繊維加工剤、家庭用塗料、接着剤等の通常の用途の他に皮膜が透明性、機械的強度に優れ誘電性皮膜の形成も可能であることか

- 27 -

ら繊維、織布、布織布、合成樹脂製品、金属製品などの表面処理剤あるいは電子複写紙、静電記録紙などの情報紙用加工剤、更にはトナー磁性材料、誘電性塗料、フラインセラムクス用バインダー、光ファイバー被覆塗料、電磁波シールド材及び写真材料などの用途に用いた場合には従来にはない効果を奏する。

【実施例】

次に、本発明を更に詳細に説明するために、以下に実施例を示す。

実施例 1

温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えたガラス製反応容器に第1表に示す乳化剤4重量部と水150重量部を仕込んで溶解し、系内を窒素ガスで置換した。別にアクリル酸エチル60重量部、メタクリル酸メチル60重量部、*N*-メチロールアクリル酸アミド4.5重量部及び水1.5重量部からなる不飽和単量体混合物156重量部に調整し、このうち15重量部を前記反応容器に加え、40℃で30分間乳化を行った。次いで50℃に昇

- 28 -

温したのち、重合開始剤2,2'-アゾビス(*N,N'*-ジメチレンイソブチルアミジン)塩酸塩を 9.6×10^{-3} mol/l水相中になるように48.5重量部の水に溶解し、前記の反応容器に添加し、直ちに残部の不飽和単量体を30分間にわたって反応容器内に連続的に滴下し、60℃で重合を行った。不飽和単量体の滴下終了後、50℃で50分間熟成した。

このようにして得られたポリマーラテックスの平均粒子径、架橋性、ゼータ電位、造膜性、ガラス転移温度及び皮膜特性は以下の方法で測定した。

平均粒子径: コールターサブミクロン粒子アナライ

ザー(米国、コールター・エレクトロニクス社製、Coulter Model N4型)により平均粒子径を測定した。

架 橋 性: 固形分が40重量%になるように調整したポリマーラテックス30gを12cm×14cmのガラス板に均一になるように流延し、25℃にて風乾した。このようにして得られた皮膜を2cm×4cmに切断し、20℃のベンゼンを滴したシャーレの中

に48時間浸漬し、皮膜の膨潤度、溶解性を基準にして下の通り評価した。

○ ; ベンゼンに浸漬前の皮膜面積(2cm×4cm)と同等かもしくはわずかに膨潤している程度である。

△ ; 膨潤度が大きく、皮膜形状が損なわれているもの。

× ; 皮膜がベンゼンに溶解し均一な液状になったもの。

ゼータ電位; レーザー回折ブリズム方式コロイド

粒子ゼータ電位測定装置(米国、PEN

KEN INC製LASER ZERTM Model 500型)

によりゼータ電位を測定した。

造膜性; 25℃で風乾して皮膜を形成させ、形成した皮膜の状態を視覚にて評価した。

○ ; 平滑で均一な皮膜を形成する。

△ ; 網目状すじのある皮膜を形成する。

× ; 皮膜を形成しない。

ガラス転移温度(T_g)

セイコー電子工業製熱分析測定装置(SSC

5000 DSC 200)を用い、T_gを測定した。尚、計算値のT_gは重量分率法(前出)により算出した。

(皮膜特性の評価)

圓形分を20重量%に調整した上記ポリマーラテックス30重量部を、12cm×14cmのガラス板に均一に流延し、25℃で風乾し、皮膜を形成させ、皮膜特性を評価した。皮膜特性は以下の基準により評価した。

透明性; JIS K 6714に準じ、積分式光線透過率測定装置により皮膜の曇り度を測定した。

耐水性; 皮膜を2cm×4cmの寸法大に切断し、20℃の水に滴したシャーレの中に浸漬して、皮膜の白化するまでの時間を視覚にて判定した。

○ ; 10日以上

△ ; 2日以上、10日未満

× ; 2日未満

粘着性; 皮膜表面を指触し、ベタ付き感を次の基準にて評価した。

- 31 -

○ ; ベタ付き感なし

△ ; ややベタ付く

× ; ベタ付く

伸びと強度; JIS K-6721に準じ、ダンベルを作成し、引張り破断時の強度、伸び率及び50%、100%及び200%モジュラス強度を測定した。

以上の方法により得られたポリマーラテックスの性状と形成する皮膜特性を表-1に示す。

試料No1-4は本発明の実施例であり、本発明のポリマーラテックスは、超微粒子で、架橋構造を有し、形成する皮膜が重量分率法で算出されるガラス転移温度より高い値を示し、ゼータ電位が負に高く帯電し、更には透明性、耐水性及び機械的強度に優れる皮膜を形成するポリマーラテックスであることが判る。尚、試料No5及び6は比較例である。

- 32 -

表 1

試料 No	乳 化 剤	テラマール					テラマール					テラマール					
		平均粒 子径 (nm)	果 凍 性	ゼー タ 電位 (mV)	透 過 性	ガラス転移温度 T _g (°C)	伸び 率 (%)	引 張 強 度 (kg/cm ²)	伸 縮 率 (%)	引 張 強 度 (kg/cm ²)	伸 縮 率 (%)	引 張 強 度 (kg/cm ²)	伸 縮 率 (%)				
														透明 性	水 性	結 晶 性	結 晶 性
1	ステアリン酸ヒドロキシ-3-アリルオキシ-1-ブ ロピルサクシネートスルホン酸アンモニウム 4.0重量部 キレンスルホン酸ナトリウム/C ₁₂ -1,3-のアル キルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.0重量部 (=0.5/0.5重量比) ポリオキシエチレンP-10-インプロピルデニン フェニルエーテルジメタクリル酸エステル (EOP-20) 2.0重量部 ラウリルヒドロキシ-3-アリルオキシ-1-ブ ロピルサクシネートスルホン酸ナトリウム 4.0重量部 C ₁₂ -1,3-のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.0重量部 ポリオキシプロピルペンポリオキシエチレンP-10 -sec-ブチルデニンジフェニルエーテルのジアク リル酸エステル(POP-2, EOP-18) 2.0重量部 アリルラウリルスルホサクシネートのナトリウ ム塩 4.0重量部 C ₁₂ -1,3-のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウ ム 2.0重量部 ポリオキシプロピルペンポリオキシエチレンP-10 ミンのナトリウムタタクリル酸エステル (POP-33, 2, EOP-22, 8) 2.0重量部 アリルポリオキシエチレンのナトリウム塩(EOP-20) スルホサクシネートのナトリウム塩 4.0重量部	41	○	-60	○	18	20	○	245	61	37	43	49				
2	C ₁₂ -1,3-のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 4.0重量部 ポリオキシプロピルペンポリオキシエチレンP-10 -sec-ブチルデニンジフェニルエーテルのジアク リル酸エステル(POP-2, EOP-18) 2.0重量部 アリルラウリルスルホサクシネートのナトリウ ム塩 4.0重量部 C ₁₂ -1,3-のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウ ム 2.0重量部 ポリオキシプロピルペンポリオキシエチレンP-10 ミンのナトリウムタタクリル酸エステル (POP-33, 2, EOP-22, 8) 2.0重量部 アリルポリオキシエチレンのナトリウム塩(EOP-20) スルホサクシネートのナトリウム塩 4.0重量部	83	○	-55	○	18	22	○	232	53	40	44	52				
3	C ₁₂ -1,3-のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 4.0重量部 ポリオキシプロピルペンポリオキシエチレンP-10 ミンのナトリウムタタクリル酸エステル (POP-33, 2, EOP-22, 8) 2.0重量部 アリルポリオキシエチレンのナトリウム塩(EOP-20) スルホサクシネートのナトリウム塩 4.0重量部	57	○	-52	○	18	23	○	230	58	35	41	49				
4	C ₁₂ -1,3-のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 4.0重量部 ポリオキシプロピルペンポリオキシエチレンP-10 ミンのナトリウムタタクリル酸エステル (POP-33, 2, EOP-22, 8) 2.0重量部 アリルポリオキシエチレンのナトリウム塩(EOP-20) スルホサクシネートのナトリウム塩 4.0重量部	56	○	-62	○	18	21	○	253	64	42	44	50				
5	C ₁₂ -1,3-のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 4.0重量部 ポリオキシプロピルペンポリオキシエチレンP-10 ミンのナトリウムタタクリル酸エステル (POP-33, 2, EOP-22, 8) 2.0重量部 アリルポリオキシエチレンのナトリウム塩(EOP-20) スルホサクシネートのナトリウム塩 4.0重量部	60	○	-25	△	18	24	○	188	36	19	22	-				
6	ステアリン酸ヒドロキシ-3-アリルオキシ-1-ブ ロピルサクシネートスルホン酸アンモニウム 4.0重量部 キレンスルホン酸ナトリウム/C ₁₂ -1,3-のアル キルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.0重量部 (=0.5/0.5重量比) ポリオキシエチレンP-10-インプロピルデニン フェニルエーテルジメタクリル酸エステル (EOP-20) 2.0重量部 ラウリルヒドロキシ-3-アリルオキシ-1-ブ ロピルサクシネートスルホン酸ナトリウム 4.0重量部 C ₁₂ -1,3-のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.0重量部 ポリオキシプロピルペンポリオキシエチレンP-10 -sec-ブチルデニンジフェニルエーテルのジアク リル酸エステル(POP-2, EOP-18) 2.0重量部 アリルラウリルスルホサクシネートのナトリウ ム塩 4.0重量部 C ₁₂ -1,3-のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウ ム 2.0重量部 ポリオキシプロピルペンポリオキシエチレンP-10 ミンのナトリウムタタクリル酸エステル (POP-33, 2, EOP-22, 8) 2.0重量部 アリルポリオキシエチレンのナトリウム塩(EOP-20) スルホサクシネートのナトリウム塩 4.0重量部	57	○	-26	○	18	19	○	147	23	4	18	-				

※: 混合開始剤(MPSレドックス系)(過硫酸カリウム3.0×10⁻³ mole/l水相8, テラマールナトリウム3.0×10⁻³ mole/l水相2, 硫酸銅5.0×10⁻³ mole/l水相2)

-34-

実施例 2

表-2に示す割合で(a)ステアリル2-ヒドロキシ-3-アリルオキシ-1-プロピルサクシネートスルホン酸ナトリウム、(b)分岐鎖状の炭素数10-14のアシルベンゼンスルホン酸ナトリウム/キシレンスルホン酸ナトリウム=98/2重量比、(c)ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンP、P'-イソプロピリデンジフェニルエーテルジアクリル酸エステル(PDP=2、EGP=18)を乳化剤とし、アクリル酸エチル90重量部、メタクリル酸メチル60重量部、N-メチロールアクリル酸アミド4.5重量部及び水1.5重量部からなる不飽和単量体混合物156重量部を用い、実施例1と同様に乳化重合を行ってポリマーラテックスを調製した。

このようにして得られたポリマーラテックスの性状及び30℃で風乾し、形成する皮膜の特性を実施例1と同様に測定し評価した。結果を表-2に示す。

試料No8,9,12及び13は本発明の実施例であり、試料No7,10,11及び14は比較例である。

表 - 2

ポ リ マ ー ラ テ ッ ク ス										皮 膜 特 性								
試 料 No	乳 化 剤			性 状			透 明 性	耐 水 性	伸 び 率 (%)	引 張 強 度								
	重 量 部 重 量 比	平均粒 子径 (nm)	架 橋 機 性	ゼーグ 電位 (mv)	造 膜 性	ガ ラ ス 転 移 温 度 T _g (℃)				伸 び 率 (%)	破 断 強 度	モ ジ ュ ル ス 強 度						
												(a)	(b)	(c)	(b)/(a)+(c)	(a)/(c)		
(a)	(b)	(c)	(b)/(a)+(c)	(a)/(c)	48	○	-26	○	18	25	12	○	229	65	39	46	48	
8	3.2	1.6	3.2	1/4	1/1	44	○	-55	○	18	23	3	○	241	62	38	42	50
9	1.33	5.3	1.33	2/1	1/1	37	○	-48	○	18	22	6	○	230	58	29	34	41
10	0.8	8.4	0.8	4/1	1/1	33	×	-25	○	18	10	45	×	261	28	17	23	29
11	5.7	2	0.3	1/2	20/1	46	△	-28	×	18	26	27	△	133	33	8	17	—
12	4.8	2	1.2	1/2	4/1	63	○	-52	○	18	22	5	○	249	52	37	42	50
13	1.2	2	4.8	1/2	1/4	87	○	-45	○	18	20	7	○	219	59	36	42	53
14	0.3	2	5.7	1/2	1/20	163	○	-38	×	18	19	34	○	123	24	10	18	—

実施例3

第3表に示す次の乳化剤E-1及びE-2、および

アリルラウリルスルホサタ
シネートのナトリウム塩 : 4.0重量部キシレンスルホンナトリ
ウム塩 : 0.1重量部分岐鎖状炭素数10-14のア
ルキルベンゼンスルホン酸 : 1.9重量部
ナトリウム塩ポリオキシプロピレンポリ
オキシエチレングリコール : 2.0重量部
ジメタクリル酸エステル
(POP=8.3, EOP=5.7)ステアリル2-ヒドロキシ-3-
アリルオキシ-1-プロピルサ : 4.0重量部
クシネートスルホン酸アン
モニウム直鎖状炭素数10-14のアルキ
ルベンゼンスルホン酸ナト : 2.0重量部
リウム塩ポリオキシプロピレンポリ
オキシエチレンエチレンジ : 2.0重量部
アミン
テトラメタクリル酸エス
テル(POP=8, EOP=12)以下に示す不飽和単量体混合物M-1及びM-2を調整
し、

アクリル酸ブチル	: 60重量部	M-1
スチレン	: 90重量部	
メタクリル酸2-ヒドロキシ エチル	: 4.5重量部	
メタクリロニトリル	: 85.0重量部	M-2
アクリル酸ブチル	: 85.0重量部	
アクリル酸	: 3.0重量部	

実施例1に準じて乳化重合を行い、ポリマーラテ
ックスを調整した。得られたポリマーラテックス
の性状及び30℃で風乾し形成する皮膜の特性を表
-3に示す。試料No15及び16は本発明の実施例であ
る。

- 37 -

表 3

試料 No	乳 化 剤	不 飽 和 単 量 体	ラテックス性状と性能特性									
			平均 粒子 径 (nm)	凝 集 性	ゼ ー タ 電 位 (mV)	透 明 性	溶 液 性	伸 び 率 (%)	破 断 強 度 (kg/cm ²)	モジュラス強 度 (kg/cm ²)		
										縦	横	厚
15	E-1	M-1	89	○	-52	○	○	246	75	190	52	269
16	E-2	M-2	77	○	-49	○	○	273	63	52	36	44

- 38 -

- 38 -

実施例4

前記試料No1-16のポリマーラテックスの分散安
定性を以下の要領で評価した。その結果を表-4に
示す。なお、分散安定性試験は以下によった。

(分散安定性)

固形分濃度を40重量%に調整したポリマーラテ
ックス150gを220mlのガラスびんに入れ密閉した
のち、25℃の恒温室に6ヶ月及び45℃の恒温室に1
週間各々静置した後、外観、透過率、粘度及び平
均粒子径を測定し、ポリマーラテックスの分散安
定性を評価した。尚、外観、透過率、粘度及び平
均粒子径は次の方法で測定した。

外観：25℃で視覚判定により、次の基準で評価し
た。

○：透明もしくは半透明液体

△：白濁液体

×：白濁ペーストもしくは白濁で二層に分
層

透過率：分光光度計(日本分光工業株式会社製デジ
タルダブルビーム分光光度計UV100C-320)

- 39 -

- 40 -

を用い、波長800nmの光照射下での吸光度を求め、光透過率(%)を算出した。

粘度：ブルックフィールド型粘度計(株式会社東京計器社製B型粘度計)を用い、25℃の粘度を測定した。

平均粒子径：コールターサブミクロン粒子アナライザー(米国、コールター・エレクトロニクス社製、Coulter, Model 84型)により平均粒子径で測定した。

又、45℃の恒温室に1週間静置した強性加熱分散安定性試験に供した試料1-4、8,9,12,13及び15-15のポリマーラテックスを実施例1に準じて皮膜を形成し、実施例1に準じ皮膜特性を測定した。透明性、耐水性、粘着剤、耐溶剤性(架橋性)及び機械的強度のいずれも実施例1,2及び3の結果とほぼ同様の良好な結果が得られた。

静置安定性試験前後の粒度分布の変化をグラフにして示すと第1図(A)及び第2図(B)の通りである。尚、表-4の試料No5は、45℃、1週間静置試験後、粗大粒子が多く、分散性不良につき測定不可であ

ったため、試料No1及び試料No5のいずれも25℃、6ヶ月静置後の粒度分布の変化を図示し、比較した。

また、実施例1(試料No1)及び実施例1(試料No5)のポリマーラテックスを25℃、6ヶ月間静置後、ポリマーラテックス中の低沸点成分の変化を次の条件によりガスクロマトグラフを用いて分析した。

結果を第2図(A)及び第2図(B)に示す。

分析用試料

ポリマーラテックス：20重量部
メタノール(溶媒)：80重量部 } 30μL

ガスクロマトグラフ
(島津製作所製GC-6AM型 検出器FID)

カラム：Porapak Type Q 50cm
(Vaters Associates Inc., 製)

キャリアーガス：N₂ 20ml/分

昇温条件：Initial 160℃

Final 230℃

昇温速度 5℃/分

Hold Time 10分

FID感度：10⁻⁹WQ

表 ~ 4

試 料 No	分散率				安定性		平均粒子径 ^{*)}					
	粗 (2.5℃)		通 (%)		粘 (2.5℃, cP)		(nm, %)					
	前		後		前		後					
	25℃		45℃		25℃		45℃		25℃		45℃	
	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後
実測例	1	○	○	○	59	52	1860	1900	1970	41:100%	42:100%	45:99.8%, 214:0.28 (0.18以下)
	2	○	○	○	40	36	1520	1600	1640	63:100%	65:99.9%, 208:0.18	70:99.5%, 324:0.18 (0.18)
	3	○	○	○	44	40	1770	1790	1780	57:100%	58:100%	66:99.8%, 186:0.28 (0.8)
	4	○	○	○	46	42	790	810	800	56:100%	61:99.7%, 128:0.38	63:100% (0.8)
比較例	5	○	×	×	42	10以下	1620	5000以上	5000以上	5000以上	5000以上	5000以上
	6	○	×	×	45	10以下	1930	5000以上	5000以上	5000以上	5000以上	5000以上
	7	○	×	×	52	— ^{*)}	3260	— ^{*)}	— ^{*)}	— ^{*)}	— ^{*)}	— ^{*)}
	8	○	○	○	57	50	2400	2750	2830	44:100%	46:99.4%, 196:0.68	49:98%, 217:28 (0.38)
実測例	9	○	○	○	63	61	1800	1870	1910	37:100%	41:100%	39:98.7%, 196:0.88 (0.18以下)
	12	○	○	○	39	36	2400	2470	2440	63:100%	65:99%, 234:18	66:99.7%, 423:0.89 (0.58)
	13	○	○	○	30	27	2030	2100	2120	87:100%	89:100%	91:99.5%, 628:0.58 (0.58)
	14	△	△	△	10以下	10以下	1880	5000以上	5000以上	5000以上	5000以上	5000以上
比較例	15	○	○	○	23	21	3240	3300	3290	58:100%	59:100%	312:86%, 1322:148 (6.18)
	16	○	○	○	30	28	2890	2920	2950	77:100%	79:98.7%, 316:0.85	80:99%, 243:18 (0.38)

^{*)} : 粗大粒子が多く、分散性不良につき測定不可。

^{*)} : 白濁ペーストにつき測定不可

^{*)} : 2山分布を有するものは、各山毎に平均粒子径と分布を示す。
() 内は、300nm以上の粗大粒子の割合を示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図(A)及び第1図(B)は、各々本発明品(試料No.1)及び比較品(試料No.5)の25℃、6ヶ月間静置後の粒度分布の変化を表わすグラフである。

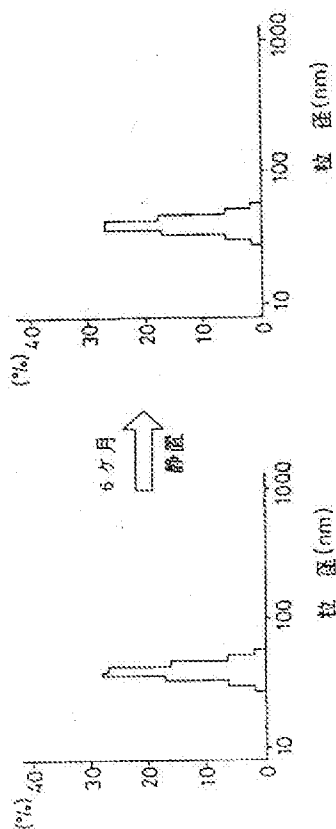
第2図(A)及び第2図(B)は各々本発明品(試料No.1)並びに比較品(試料No.5)のポリマーラテックスを25℃、6ヶ月静置した後のポリマーラテックス中の低沸点成分の変化を表わすグラフである。

第2図(A)及び第2図(B)のピークは次の通りである。

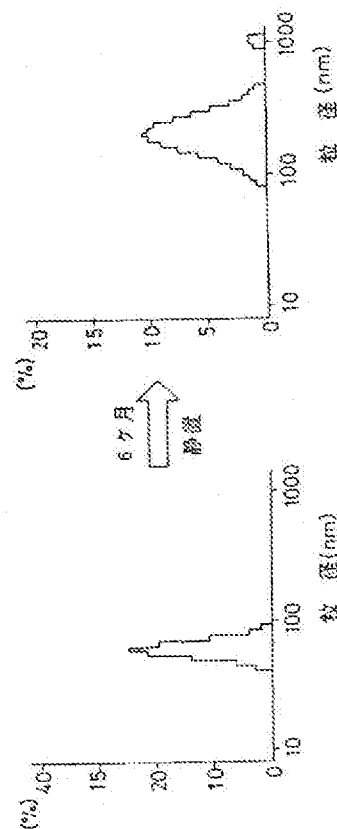
- ①は溶媒のメタノールのピーク、
- ②は原料モノマーのアクリル酸及びメタクリル酸メチルのピーク、
- ③は乳化剤のポリオキシエチレン-P、P'イソプロピリデンジフェニルエーテル(HOF=20)のジメタクリル酸エステル由来のピーク、
- ④、⑤、⑥、⑦及び⑧は原料に由来しない低沸点成分によるピークである。

特許出願人 ライオン株式会社
代理人 弁理士 池田敏明
(ほか1名)

図面の浄写
第1図(A)
(試料 No. 1)

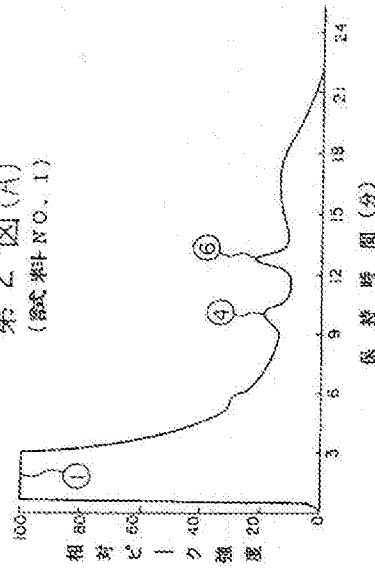


第1図(B)
(試料 No. 5)

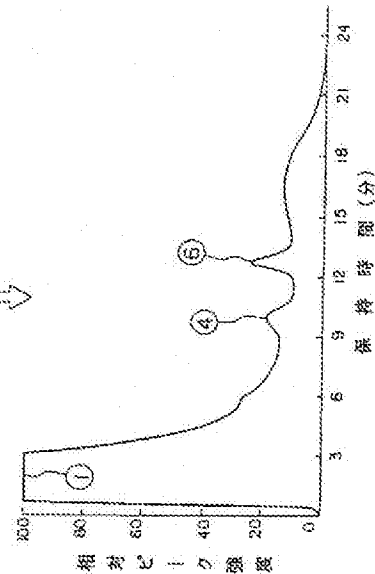


図面の内容

第2図(A)
(試料NO. 1)



6ヶ月後



手続補正書(方式)

昭和63年7月1日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第74917号

2. 発明の名称

ポリマラーテックス

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都墨田区本所一丁目3番7号

氏 名 (676) ライオン株式会社

代表者 小林 敦

4. 代理人 〒151

住 所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号

第一西脇ビル113号

氏 名 (7450) 井堀士 池 龍 敏 明

電話 (370) 2533 番

5. 補正命令の日付 昭和63年6月17日

(発送日: 昭和63年6月28日)

6. 補正の対象 図 面

7. 補正の内容

(1) 別紙の通り第2図(B)を補完致します。

(これによって、明細書の図面の簡単な説明の欄に対する御指令の主旨の当該事項に関する瑕疵は解消したものと考えます。)

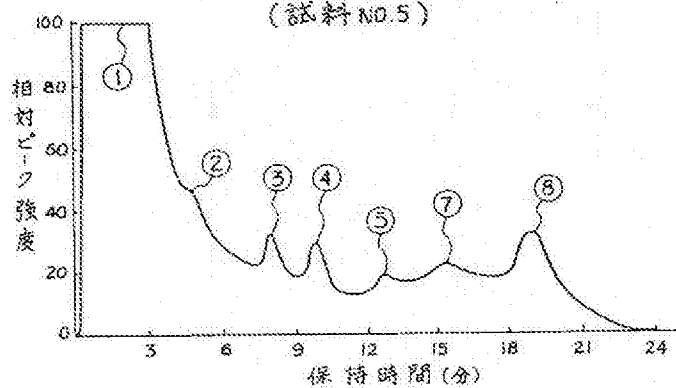
(2) 第1図(A)、第1図(B)及び第2図(A)に関して、別紙の通りの鮮明な図面を提出致します。

加
蓋
印

63. 7. 1

1100

第2図(B)
(試料NO.5)



↓ 6ヶ月経過

